

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

А.И. Легаев, М.В. Обрезкова, В.А. Куничан, Д.В. Чащилов

Предложен подход к описанию процесса карбоксиметилирования целлюлозы. Эмпирически определены константы скорости и тепловой эффект процесса.

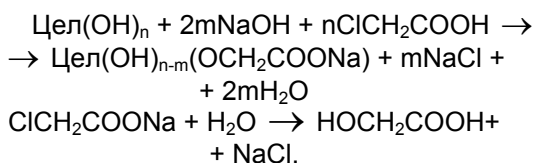
Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) представляет собой простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Благодаря своим стабилизирующим, загущающим, пленкообразующим свойствам она находит широкое применение в пищевой, косметической, фармацевтической и нефтедобывающей промышленности [1, 2].

Производство карбоксиметилцеллюлозы осуществляется по периодическим или непрерывным технологиям как с применением органических растворителей (суспензионные способы), так и без растворителей (твердофазный способ) [1, 2].

Одним из основных преимуществ твердофазного способа получения КМЦ является простота аппаратного оформления, отсутствие отходов производства, пожаробезопасность. Одной из проблем при реализации твердофазного способа является трудность прогнозирования параметров конечного продукта. Причиной этого является отсутствие достаточных возможностей управления качеством продукта в процессе карбоксиметилирования, связанных со сложностью управления температурой процесса, от которой зависит такой важнейший параметр как степень полимеризации.

Это, в частности, связано с большим тепловым эффектом, большой скоростью процесса карбоксиметилирования при повышенных температурах и сложностью отвода тепла. Для решения этой проблемы необходимы данные по влиянию температуры на кинетику процесса карбоксиметилирования в промышленных условиях [1, 2].

В рассматриваемом процессе совокупный тепловой эффект обуславливается протеканием различных реакций. Основными являются реакции карбоксиметилирования щелочной целлюлозы и реакция гидролиза натриевой соли монохлоруксусной кислоты [1].



Расчёт величины теплового эффекта методом свободных групп [3, 4] показал, что удельный тепловой эффект реакции карбоксиметилирования при степени замещения 100 составил $Q_{\text{рКМЦ}} = 1198 \text{ кДж/кг}$ на один ки-

лограмм сухой целлюлозы. Удельный тепловой эффект реакции гидролиза натриевой соли монохлоруксусной кислоты составил

$$Q_{\text{рГидр}} = -16 \text{ кДж/кг}$$

на один килограмм натриевой соли монохлоруксусной кислоты. Сравнивая удельные тепловые эффекты основных реакций величиной теплоты, выделяемой при реакции гидролиза, можно условно пренебречь.

Процесс карбоксиметилирования очень сложен для математического описания. Поэтому, учитывая гетерогенные условия протекания процесса и нестабильность характеристик сырья, для описания процесса был предложен упрощенный подход. Процесс решено рассматривать как реакцию псевдопервого порядка, что в ряде случаев для процессов, осложненных диффузией реагентов, может быть оправдано.

Тогда уравнение скорости процесса карбоксиметилирования может быть записано следующим образом

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = K(\gamma_p - \gamma), \quad (1)$$

где K - константа скорости реакции, определяемая экспериментально, $1/\text{с}$; γ - степень

замещения (в массовых долях); γ_p - предельная степень замещения при заданном мольном соотношении реагентов.

Зависимость константы скорости реакции от температуры реакции может быть представлена уравнением Аррениуса [2]

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, для заданного мольного соотношения и вида целлюлозного сырья можно принять постоянным; E - энергия активации, Дж/моль ; R -

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

универсальная газовая постоянная, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; T - температура, K .

Для использования уравнения (1) необходима информация об энергии активации и предэкспоненциальном множителе. В связи с тем, что в литературе отсутствуют соответствующие сведения, необходимы экспериментальные исследования по определению этих параметров.

Экспериментальная часть

В основу эксперимента было положено проведение процесса карбоксиметилирования в адиабатических условиях, позволяющие сопоставить скорость изменения температуры со скоростью изменения степени замещения.

Эксперименты проводились с использованием типовых промышленных режимов получения карбоксиметилцеллюлозы [5].

Описание экспериментальной установки

Эксперименты по исследованию кинетики процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы в адиабатических условиях проводились в специальном реакторе адиабатического типа. Реактор, как это показано на рис. 1, выполнен в виде теплоизолированного сосуда Дьюара 1 с рабочим объемом $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

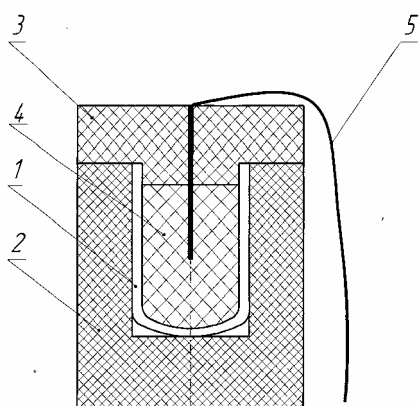


Рисунок 1 – Реактор адиабатического типа: 1 – сосуд Дьюара; 2 – кожух; 3 – крышка; 4 – навеска; 5 – термопара

Для уменьшения теплообмена с окружающей средой и предотвращения улетучивания испаряющейся влаги сосуд Дьюара помещен в кожух из теплоизоляционного материала 2 и снабжен плотной, прилегающей к

горловине сосуда, крышкой 3. Для определения температуры навески 4, предназначена термопара 5 типа ТХК4, помещённая в центральную часть сосуда Дьюара в середину навески. Показания термопары регистрируются электронным самописцем.

Методика проведения эксперимента

1. Подготовка реакционной массы

В качестве исходного сырья использовали хлопковую целлюлозу марки 70, выпускаемую ОАО «Бийская химическая компания» по ГОСТ 595-79, водный раствор технического гидроксида натрия (щелочь NaOH) 21,5% (масс.), техническая натриевая соль монохлоруксусной кислоты.

Процесс подготовки реакционной массы проводился в несколько этапов: подготовка исходного сырья, получение мерсеризованной целлюлозы, получение реакционной массы.

Количество каждого из компонентов рассчитывается по заданным мольным соотношениям целлюлоза:щелочь:натриевая соль монохлоруксусной кислоты (1:2:2) [5].

Малыми порциями разрыхленную целлюлозу постепенно загружалась в лабораторный смеситель типа «Вернер-Пфляйдерер». Одновременно непрерывно дозировался раствор щелочи, равномерно смачивающий весь объем целлюлозы. Загрузка компонентов осуществлялась в течение 2...3 минут. Мерсеризация целлюлозы проводилась в течение 2,5 часов. Температура в смесителе не превышала $+16^\circ\text{C}$.

Загрузка натриевой соли монохлоруксусной кислоты в смеситель происходила вручную. Время получения реакционной массы составляло 2,5 часа, температура смеси также не превышала $+16^\circ\text{C}$. После этого реакционная масса считалась готовой.

2. Методика проведения процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы в адиабатических условиях

В сосуд Дьюара загружалась навеска реакционной массы в количестве 350...400 г, сосуд плотно закрывался крышкой и помещался в кожух из теплоизоляционного материала. В центре сосуда устанавливалась термопара. Температура в образце регистрировалась непрерывно. Опыт завершался, после того как в течение 60 минут не наблюдалось изменение температуры. После этого производилась выгрузка реакционной массы из сосуда и проводился анализ степени замещения по известной методике [6]. Также определялась влажность реакционной массы

перед загрузкой в реактор и после выгрузки из реактора.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлен экспериментальный график изменения температуры от времени.

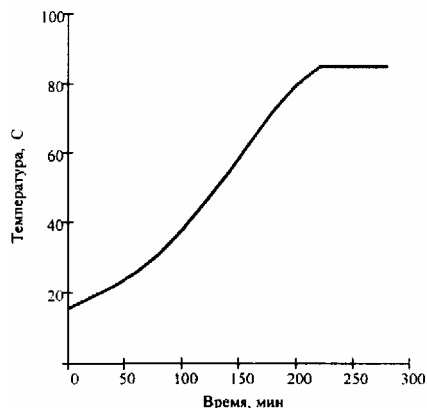


Рисунок 2 – Экспериментальные значения температуры в зависимости от времени проведения процесса

Карбоксиметилирование щелочной целлюлозы в адиабатических условиях предполагает отсутствие теплообмена с внешней средой, поэтому рост температуры в ходе процесса можно определить исключительно теплотой, выделяемой за счет экзотермического эффекта. При этом можно считать, что увеличение температуры, прямо пропорционально увеличению степени замещения гидроксильных групп целлюлозы. На рисунке 3 представлен полученный на основании этого график зависимости $\gamma = f(\tau)$, с учетом того, что начальная степень замещения равняется нулю.

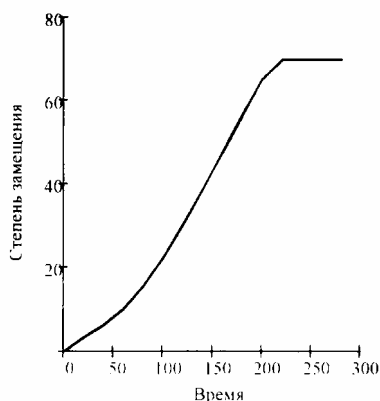


Рисунок 3 – График зависимости степени замещения от времени $\gamma = f(\tau)$

Обработка зависимости $\gamma = f(\tau)$ методом численного дифференцирования позволила определить значения скорости процесса при различных температурах. На рисунке 4 показан график зависимости скорости процесса от времени $\frac{d\gamma}{d\tau} = f(\tau)$.

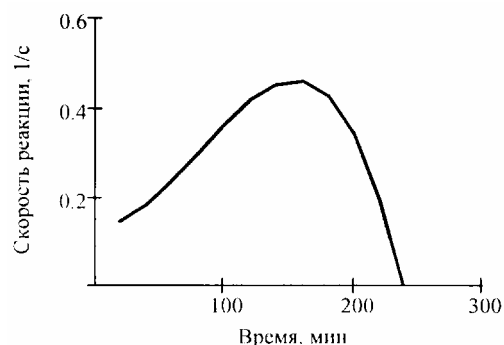


Рисунок 4 – График зависимости скорости реакции от температуры $\frac{d\gamma}{d\tau} = f(\tau)$

По установленной зависимости $\frac{d\gamma}{d\tau} = f(\tau)$ с учётом формулы (1) и рис. 2 посредством математической обработки была определена экспериментальная зависимость константы скорости реакции от температуры $K = f(t)$, показанная на рис. 5.

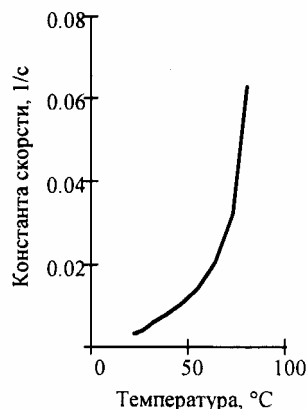


Рисунок 5 – Зависимость константы скорости реакции от температуры $K = f(t)$

Зависимость $K = f(t)$, описываемая уравнением (2), позволила определить численные значения предэкспоненциального множителя $A = 8,599 \cdot 10^4 \text{ 1/с}$ и энергию активации $E = 4,224 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

Проведение процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы в адиабатических условиях также позволило определить опытный удельный тепловой эффект процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы, который составил $Q_p = 1091 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$, на килограмм сухой целлюлозы при степени замещения 100. Разница между опытным и расчётным значениями не превысила 10 %.

Выводы

Кинетика процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы твердофазным способом может быть описана уравнением реакции псевдопервого порядка.

Экспериментально определены энергия активации процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы $E = 4,224 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции $A = 8,599 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{с}}$, удельный тепловой эффект процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы $Q_p = 1091 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ при изменении степени замещения 100. Эти значения могут быть применены в диапазоне температур от 15 °С

до 85 °С, при мольном соотношении целлюлоза:щелочь:натриевая соль монохлоруксусной кислоты 1:2:2 и степенях замещения КМЦ до 100.

Полученные результаты расширяют возможности управления процессом карбоксиметилирования щелочной целлюлозы при реализации в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. - Л.: Наука, 1988. – 208 с.
2. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. - Л.: Химия, 1974.- 208 с.
3. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. Под ред. Г.М. Панченкова. Учеб. пособие для ВУЗов. - М.: Высшая школа, 1974. – 288 с.
4. Бесков С.Д. Техно-химические расчеты. - М.: Высшая школа, 1962. – 468 с.
5. Регламент технологического процесса изготовления натрий-карбоксиметилцеллюлозы технической РТП-СП №235/7-1995г. – Бийск: АООТ «ПОЛИЭКС», 1995.-85 с.
6. ТУ 2231-057-07508003-2002 Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы техническая.